

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-296134

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

C09D 7/12

C08G 65/32

C09C 3/10

C09C 3/12

// C09K 3/18

C09K 3/18

(21)Application number : 08-131171

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.1996

(72)Inventor : YAMAGUCHI HIROMASA

YAMAGUCHI KOICHI

(54) WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject powder useful as e.g. a coating material, by treating the surface of powder with a fluorine-contg. group-modified (meth) acrylic ester copolymer to enable the formation of uniform film firmly adhered to the powder.

SOLUTION: This powder is obtained by uniformly coating the surface of inorganic and/or organic powder with a solvent solution of a fluorocopolymer containing, as the essential constituent, a fluoro(meth)acrylic ester of the formula $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_f$ (R_1 is H or methyl; R_f is a substituted polyfluoroalkyl or polyfluoroether) or an emulsifier-contg. aqueous emulsion of the above copolymer followed by evaporating the water or the organic solvent. It is preferably that at least one kind of silane selected from vinylsilanes of the formula (R_2 is a 1-8C alkyl; R_3 is a 1-4C alkyl or alkoxy-substituted group; (m) is 0 or 1; (c) is 1-3) and (meth)acryloyloxy-contg. silanes is the other essential constituent(s) of the copolymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296134

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 7/12	P S J		C 0 9 D 7/12	P S J
C 0 8 G 65/32	N Q H		C 0 8 G 65/32	N Q H
C 0 9 C 3/10	P B Z		C 0 9 C 3/10	P B Z
	P C H		3/12	P C H
// C 0 9 K 3/18	1 0 2		C 0 9 K 3/18	1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-131171

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 山口 博正

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 山口 浩一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 滝田 清暉

(54) 【発明の名称】 撥水撥油性を有する粉体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 塗料及び化粧料等の顔料に好適な、撥水撥油性を有する粉体及びその製造方法を提供すること。

【構成】 無機又は有機の粉体の表面を、少なくとも一般式 (1) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}_f$ で表される含フッ素 (メタ) アクリル酸エステルを必須成分とする含フッ素共重合体を用いて処理してなる撥水撥油性を有する粉体及びその製造方法; 但し、式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R_f は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素原子数 6 ~ 22 のアルキルエーテルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換したポリフルオロアルキル基又はポリフルオロエーテル基である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機又は有機の粉体の表面を、少なくとも一般式 (1) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}_f$ で表される含フッ素 (メタ) アクリル酸エステルを必須成分とする含フッ素共重合体を用いて処理してなる撥水撥油性を有する粉体; 但し、式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R_f は炭素原子数 1~20 のアルキル基又は炭素原子数 6~22 のアルキルエーテルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換したポリフルオロアルキル基又はポリフルオロエーテル基である。

【請求項 2】 含フッ素共重合体が、更に、一般式 (2) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 - (\text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2)_n - \text{SiR}^2_3 - c(\text{OR}^3)_c$ で表されるビニルシラン及び (メタ) アクリロキシ基含有シランから選択される少なくとも一種のシランを必須成分とする含フッ素共重合体である、請求項 1 に記載された撥水撥油性を有する粉体; 但し、式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素原子数 1~8 のアルキル基、 R^3 は炭素原子数 1~4 のアルキル基、アルコキシ置換基、又はアルケニル基、 m は 0 又は 1、 C は 1、2 または 3 である。

【請求項 3】 無機及び/又は有機の粉体の表面に、一般式 (1) $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}_f$ で表される含フッ素共重合体の溶剤溶液、又は、乳化剤を含有する前記含フッ素共重合体の水性乳化物を均一に塗布・付着させた後、水又は有機溶剤を蒸発させることを特徴とする、撥水撥油性を有する粉体の製造方法; 但し、式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R_f は炭素原子数 1~20 のアルキル基又は炭素原子数 6~22 のアルキエーテルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換したポリフルオロアルキル基又はポリフルオロエーテル基である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術の分野】 本発明は塗料及び化粧料等に用いられる顔料等の粉体に、特に、撥水撥油性を有する粉体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、塗料及び化粧料等に適用されている顔料等の粉体は、通常無機粉体と有機粉体と大別することができる。これらのうち、無機粉体は、通常複合酸化物であり、それらは表面に水酸基を有し、また、その水酸基の量は粉体の種類により異なっている。このため、粉体の種類によって表面の親水化度や親油化度に相違が見られ、また表面活性度の異なる各種粉体が存在する。

【0003】 更に、それらの微細表面の機械的衝撃力による粒子サイズ及び形状の変化、あるいは新生表面の発現 (産生) 等による表面活性度の相違等からくる水又は有機物に対する濡れ方の違い等から、塗料においては、塗膜のムラや浮き、化粧料においては化粧膜のくずれや密着感の不足の原因となっていた。

【0004】 これらの欠点を解決する手段としては、以下の如く種々の方法が提案されていた。

イ、金属石鹸、界面活性剤で粉体を表面処理する方法
ロ、粉体表面に $\equiv \text{SiH}$ 基を有するポリシロキサン等で焼付け処理する方法 (例えば、特公昭 41-9890 号公報)

ハ、アルコール化合物等で粉体表面を処理する方法
しかしながら、上述のいずれの方法も、密着性や撥水撥油性が充分でない等の欠点があった。

10 【0005】 これらの欠点を克服するために、無機粉体基剤を、加熱下でガス状の撥水撥油性剤と接触反応させ、該基剤表面の活性点に撥水撥油性剤を反応結合させて気相析着被覆層を基剤表面に形成させる方法 (特開平 1-318070 号公報) が提案された。しかしながら、この方法では黄色の酸化鉄や紺青のような熱に弱いものを処理することができない。また、焼付け温度を下げるために触媒を用いる方法もあるが (例えば、特公昭 45-18999 号公報)、焼付け後に残留した触媒が、表面処理した物質や共存する他の成分の分解を促進するので、塗料や化粧料等においては使用することができなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者等は、上記の欠点を解決するために鋭意検討した結果、粉体の表面に低温で含フッ素基変性 (メタ) アクリルモノマー共重合体を処理することにより、無機粉体のみならず有機粉体の表面に均一な処理被膜を形成させ、撥水及び撥油性を付与することができることを見だし、本発明に到達した。

30 【0007】 従って、本発明の第一の目的は、塗料及び化粧料等の顔料に好適な、撥水撥油性を有する粉体を提供することにある。本発明の第二の目的は、塗料及び化粧料等の顔料に好適な、撥水撥油性を有する粉体の製造方法を提供することにある。

【0008】

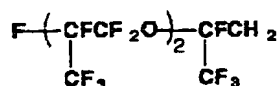
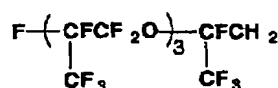
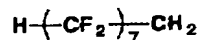
【課題を解決するための手段】 本発明の上記の諸目的は、無機又は有機の粉体の表面を、含フッ素 (メタ) アクリル酸エステルを必須成分とする含フッ素共重合体で処理してなる、撥水撥油性を有する粉体及びその製造方法によって達成された。

40 【0009】 本発明で使用するのことができる無機粉体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、黄酸化鉄、酸化クロム、群青、紺青、タルク、マイカ、セリサイト、珪そう土、アルミニウムパウダー、炭酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、シリカ、カーボン粉末等を挙げることができる。また、有機粉体としては、例えば、ポリスチレン・ポリエチレン等の樹脂パウダー、赤色 201 号、黄色 202 号等の有機顔料、クロロフィル、 β -カロテンなどの天然色素、ウレタン、ネオプレン、シリコーン等のゴムパウダー、シリコーンゲル、シ

ルセスキオキサン等のシリコン製品等を挙げることができる。

【0010】本発明において、使用する含フッ素共重合体は少なくとも、下記一般式(1)で表される含フッ素アクリル酸エステル、または、含フッ素メタクリル酸エステルを必須成分とするが、特に、後記する一般式(2)で表される(メタ)アクリロキシ基含有シランをも含有することが好ましい。

一般式(1) : $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}^f$



また、撥水撥油性効果を有効に付与させる観点から、前記一般式(1)で表される化合物の使用量は、共重合体中の50~99.9重量%であることが好ましい。

【0012】本発明においては、粉体表面への含フッ素共重合体の密着性を向上させるために、前記一般式

(1)で表される含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと共に、下記一般式(2)で表される、ビニルシラン、及び、(メタ)アクリロキシ基含有シランの中から選択される少なくとも一種のシランをも、必須成分として加えて製造した含フッ素共重合体を用いて、粉体の表面に※

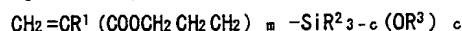
*但し、式中の R^1 は水素原子又はメチル基、 R^f は炭素数1~20のアルキル又は炭素数6~22のアルキエーテルの水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換したポリフルオロアルキル基又はポリフルオロエーテル基である。

【0011】上記一般式(1)中の R^f の具体例としては下記化1で表される基が挙げられる。

【化1】

※被膜処理を行うことが好ましい。

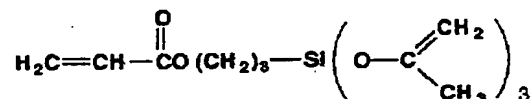
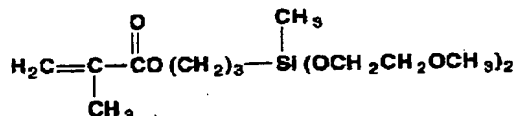
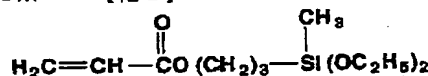
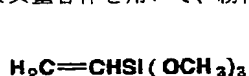
【0013】一般式(2) :



但し、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は炭素数1~8のアルキル基、 R^3 は炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ置換アルキル基、又はアルケニル基、 m は0又は1、 c は1、2又は3である。

【0014】上記一般式(2)で表されたシランの具体例としては下記化2で表される化合物が挙げられる。

【化2】



又、共重合体の密着性を向上する観点から、前記一般式(2)で表された化合物の使用量は、共重合体中の0.1~10.0重量%であることが好ましい。

【0015】本発明において設ける粉体の皮膜の強度、硬度、基材への密着性、及び耐汚染性等を調節するために、本発明においては、前記一般式(1)及び(2)で表された化合物と共重合可能なビニル系単量体を、更に適宜用いることができる。上記ビニル系単量体の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート等

の、アクリレート若しくはメタクリレート類、スチレン及びビニルトルエン等の芳香族系ビニル化合物、マレイン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸と炭素数1~18の1価アルコールとのジエステル類、 n -ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類等が挙げられる。

【0016】本発明における、含フッ素共重合体を用いた被膜処理方法としては、まず、該共重合体の溶剤溶液を調製し、あるいは、乳化剤の存在下乳化共重合することによって水性乳化物を作製し、これらを粉体にスプレ

一等によって塗布したり、粉体をこれらの液体中に分散させて該粉体表面に共重合体を付着させた後、水又は有機溶剤を蒸発させることによって、皮膜を形成させる方法を挙げることができる。

【0017】共重合体溶液をつくるための有機溶剤は、該共重合体を容易に溶解することができると共に蒸発し易いものであれば特に制限されず、その具体例としてはメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、及びm-キシレンヘキサフロライド、トリフル

ルオロメチルベンゼンのような含フッ素炭化水素類が挙げられる。

【0018】また、粉体に共重合体を付着させた後水又は有機溶剤を蒸発させる温度は、溶剤の種類によって変化するが、その範囲は20℃～150℃であることが好ましく、また、減圧下で水又は有機溶剤を蒸発させることもできる。このようにして得られた本発明の粉体は塗料や化粧料の顔料等として使用することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の粉体は、前記一般式

(1) で表される含フッ素(メタ)アクリル酸エステルを必須成分とする含フッ素共重合体の溶剤溶液又は水性乳化物を調製し、適宜選択した粉体を前記溶剤溶液又は水性乳化物中に分散させ、粉体表面に共重合体を付着させた後、水又は有機溶剤を蒸発させることによって得ることができる。

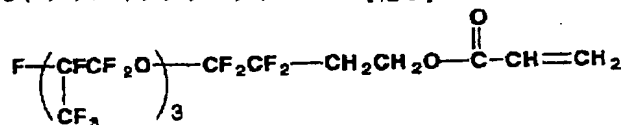
【0020】

【発明の効果】本発明の撥水性、及び、撥油性を有する粉体は、均一の被膜が形成されている上、皮膜が粉体の表面に密着している。また、その被膜処理は粉体の表面に塗布する、若しくは、付着させる等の極めて簡単な手法で足りる。しかも、その過程においては触媒を用いずに、低温で行うことができるため、熱に弱い粉体にも処理することができ、触媒の残留による影響もない。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。又、特に断らない限り、以下に記載する「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0022】合成例1. 200ミリリットルのフラスコ中にマレイン酸1.1部、及び、メチルイソブチルケト*

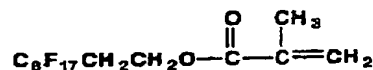


【0026】合成例4. 攪拌装置を装着した1リットルのフラスコの中に、前記化5で表される化合物を60.0部、下記化7で表される化合物を1.0部、メタクリル酸ラウリル35部、メタクリル酸-2-ヒドロキシエ

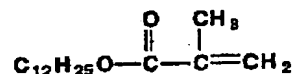
*ン(MIBK)23.8部を仕込み、窒素気流下で60℃まで加熱し、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.06部を投入した後、下記化3及び化4で表される化合物をそれぞれ13.5部、7.9部、そして更に、AIBN0.06部、及び、MIBK3.8部を加え、60～65℃で16時間反応させた。

【0023】

【化3】



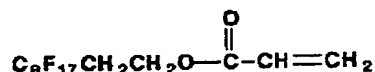
【化4】



反応終了後室温まで冷却し、MIBK100部を加えて反応液を希釈し、含フッ素メタクリル酸エステル共重合体溶液を得た。得られた溶液の不揮発分は14.8%であった。

【0024】合成例2. 攪拌装置を装着した200ミリリットルのフラスコ中に、下記化5で表される化合物を28.0部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル0.8部、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド0.8部、ラウリルメルカプタン0.28部、アセトン14.0部、及び、脱酸素した純水56.4部を入れ、窒素気流下で約1時間、60℃に保ちながら充分に攪拌したのち、2,2-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩0.28部を添加し、更に、60℃下で5時間攪拌して不揮発分30.0%のエマルジョンを作製した。

【化5】



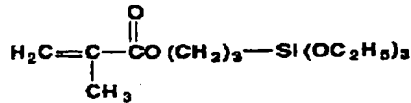
【0025】合成例3. 上記化5で表された化合物28.0部の代わりに、下記化6で表される化合物19.6部を使用すると共に、ラウリルメルカプタン0.28部の代わりに、ステアリルアクリレート8.1部を使用した他は、合成例2と全く同様にして不揮発分29.1%のエマルジョンを作製した。

【化6】

チル5部、脱酸素した純水290部、アセトン100部、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド2.5部、及び、ポリオキシエチレンラウリルエーテル2.5部を入れ、窒素気流下で約1時間60℃に保ちな

がら充分に攪拌した後、脱酸素した純水 4 部にアゾビスイソブチルアミジン塩酸塩 0.4 部を溶解させた液を添加し、更に、60℃で 5 時間加熱攪拌して、不揮発分 21.0%のエマルジョンを作製した。

【化 7】



【0027】合成例 5. 合成例 2 で使用した化 5 で表された化合物 28. 0 部の代わりに、ステアリアルクリレート 28.0 部を用いると共に、ラウリルメルカプタンを用いなかった他は、合成例 2 と全く同様にして不揮発分 29.3%のエマルジョンを作製した。

【0028】実施例 1~4. 上記合成例 1~4 で得られた各処理液の固型分濃度を 20%に調整した後、その 50 部を攪拌装置を装着した 300 ミリリットルのフラスコ

液滴の形状を保持し、染み込みは全くない。 ◎

液滴の形状は保持しているが、僅かに染み込みがある。 ○

液滴が広がってしまい、かなり染み込んでいる。 △

液滴が残っておらず、全て染み込んでいる。 ×

【0032】

【表 1】

試験	試験粉体	撥水性	撥油性
実施例 1	処理粉体 1	◎	○
実施例 2	処理粉体 2	◎	○
実施例 3	処理粉体 3	◎	◎
実施例 4	処理粉体 4	◎	◎
実施例 5	処理粉体 5	○	○
比較例 1	処理粉体 6	△	△
比較例 2	分解したため測定不能		
比較例 3	未処理粉体	×	×

*コ中に入れた後、粉体として酸化チタン粉末 100 部を加えて、60℃で 1 時間攪拌した。80℃/2mmHg で溶媒を留去して、減圧乾燥させ、処理粉体 1~4 を得た。

【0029】実施例 5. 合成例 1 で得られた処理液の固型分濃度を 20%に調整した後、その 50 部を攪拌装置を装着した 300 ミリリットルのフラスコ中に入れた後、粉体として紺青粉末 100 部を加えて、25℃で 1 時間攪拌した。25℃/2mmHg で溶媒を溜去して、減圧乾燥させ、処理粉体 5 を得た。

【0030】得られた処理粉体を、それぞれアルミニウムシャーレ（直径 60mm、高さ 9mm）の中に敷き詰めた状態で、純水又はスクワランを滴下し、撥水性及び撥油性の試験を行った。

【0031】この試験結果を以下の基準で判断した結果は表 1 に示した通りである。

【0033】比較例 1. 合成例 5 で得られた処理液を用いて、実施例 1~4 と全く同様にして処理粉体 6 を作製し、全く同様にして粉体の撥水性及び撥油性の試験を行い、評価した結果は表 1 に示した通りである。

【0034】比較例 2. メチルヒドロジェンポリシロキサン 10%トルエン溶液 100 部を攪拌装置を装着した 300 ミリリットルのフラスコ中に入れた後、粉体として紺青粉末 100 部と亜鉛オクトエート 0.1 部を加え、150℃で加熱したところ、除々に変色し分解ガスを発生した。

【0035】比較例 3. 処理前の粉体の基体となる酸化チタン粉末を用いて、実施例 1~4 と全く同様にして撥水性及び撥油性の試験を行い、評価した結果は表 1 に示した通りである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C09K 3/18

識別記号

104

庁内整理番号

F I

C09K 3/18

技術表示箇所

104